كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء عضوية١

المحاضرة : الرابعة/نظري/ د.سلمان نصر

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

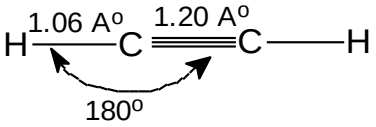
2026

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الألكينات

مقدمة : تعد الألكينات فحوماً هدروجينية أقل اشباعاً من الألكنات ، وتحدد لها الصيغة العامة $C_n H_{2n-2}$. وبالرغم من أن الصيغة العامة للألكينات هي الصيغة العامة نفسها للديينات نجد أن خواص المجموعتين الفيزيائية والكيميائية ووضع الترابط بين الذرات مختلف تماماً ، إذ إن لكل مجموعة زمرة وظيفية مختلفة .

تكون ذرتا كربون الرابطة الثلاثية (-C≡C-) في حالة تهجين من الشكل sp ، ويتميز الأستيلين C_2H_2 (وهو الحد الأول من سلسلة الألكينات) ببنية خطية توافق الشكل التالي :



تتكون الرابطة الثلاثية كربون . كربون من رابطة أحادية قوية σ ورابطتين من النوع π ، وتعد الرابطة الثلاثية (836 ك جول مول$^{-1}$) ككل أقوى من الرابطة الثنائية كربون . كربون (610 ك جول مول$^{-1}$) ، إذ إنها أقصر منها (120 بيكومتر) ، كما أن طول الرابطة C–H في الأستيلين (sp–s) أقصر(106 بيكومتر) من طول الرابطة C–H في الإيتلن (109 بيكومتر) . ولقد أثبتت التجارب أن جميع الحسابات المستنتجة عن بنية الأستيلين من نظرية المدارات الجزيئية والتهجين صحيحة . بقي لنا إن نقول أن قيمة الزواية C–C–H هي 180° وتساوي تماماً الزاوية H–C–C ، أي أن جزيء الأستيلين يكون خطياً من الناحية الهندسية .

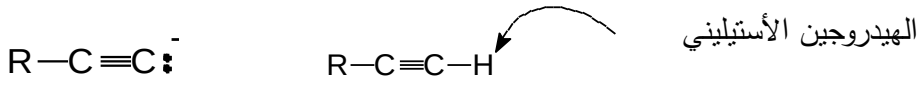
5– 1 . تسمية الألكينات

تشكل الألكينات سلسلة من الأقران المتدرجة في الخواص ، وتسمى حدود هذه السلسلة وفق نمط اليوباك في تسمية الألكانات والألكنات مع مراعاة استخدام النهاية " **ين** yne " بدلاً من النهاية " **آن** ane " أو " **إن** ene " باستثناء الإيتين الذي يسمى بالاسم الشائع الأستيلين HC≡CH ، ويسمى الحد الثاني في هذه السلسلة بالبروبين ، ومن الطبيعي أن يكون هناك مماكبان للبوتين ، وثلاثة متماكبات للصيغة C_5H_8 .

$H_3CC\equiv CH$	$CH_3CH_2C\equiv CH$	$CH_3C\equiv CCH_3$
البروبين	البوتين .1	البوتين .2
$CH_3CH_2CH_2C\equiv CH$	$CH_3CH_2C\equiv CCH_3$	$(CH_3)_2CHC\equiv CH$
البنتين .1	البنتين .2	3. ميتيل البوتين .1

تسمى الألكينات أحياناً (تسمية شائعة) كمشتقات ألكيلية للأسيتيلين ، ويسمى البروبين بهذه الطريقة ميتيل الأستيلين، ويسمى البنتين– 2، ميتيل إيتيل الأستلين.

تعرف الأستيلينات أحادية التبادل بالأستيلينات الحقيقية أو الطرفية، ويطلق على الهيدروجين المرتبط بذرة كربون الرابطة الثلاثية اسم هيدروجين أستيليني ، وتدعى الشاردة السالبة التي تنشأ بنزع الهيدروجين الأستيليني باسم شاردة الألكينيد أوشاردة الأستيليد :



شاردة الألكينيد (شاردة الأستيليد)

تسمى الجذور أحادية التكافؤ المتشكلة نتيجة لنزع ذرة هيدروجين من الألكينات باسم جذور الألكينيل ، مثل الإيتينيل (H-C≡C-) أو البروبينيل – 3 ($H\text{-}C\equiv C-CH_2\text{-}$) .

5 – 2 . خواص الألكينات واستخداماتها

تكون مؤشرات الخواص الفيزيائية للألكينات البسيطة (درجة الغليان ودرجة الإنصهار والكثافة) أعلى قليلاً من مؤشرات الخواص الفيزيائية للألكانات والألكنات المقابلة، وتملك الألكينات–1 خواصَّ قطبية واضحة بالمقارنة مع الأولفينات – α ، لهذا تكون قيمة عزم ثنائي القطب في البوتين – 1 ($\mu = 0.8\ D$) مرتفعة نسبياً.

$CH_3CH_2C \equiv CH$	$CH_3CH_2CH = CH_2$	$CH_3C \equiv CCH_3$
μ=0.80 D	$\mu = 0.30\ D$	$\mu = 0\ D$

لا تنحل الألكينات مع ذلك في الماء ، إلا أنها تنحل جيداً في المذيبات اللاقطبية أو ذات القطبية الضعيفة كالإيتر والبنزن ورباعي كلور الكربون .

تشكل الألكينات–1 ، كالألكانات والألكنات–1 ، سلسلة من الأقران العضوية المتجانسة وتتغير فيها الخواص الفيزيائية بصورة منتظمة عندما تزداد السلسلة الكربونية طولاً (الجدول 5– 1) .

الجدول (5 – 1) خواص الألكينات الفيزيائية

المركب	الصيغة	د . إ (°س)	د . غ (°س)	الكثافة $غ/سم^3$ (20°س)
الأستيلين	$HC \equiv CH$	81–	84–	
البروبين	$HC \equiv CCH_3$	126–	23.2–	
البوتين –1	$HC \equiv CCH_2CH_3$	126–	8.1	
البوتين – 2	$CH_3C \equiv CCH_3$	32–	27	0.691
البنتين –1	$HC \equiv C(CH_2)_2CH_3$	90–	39.3	0.690
البنتين –2	$CH_3C \equiv CCH_2CH_3$	101–	55.5	0.712
الهكسين –1	$HC \equiv C(CH_2)_3CH_3$	132–	71	0.716
الهكسين – 2	$CH_3C \equiv C(CH_2)_2CH_3$	90–	84	0.731
الهكسين – 3	$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$	103–	81	0.723
الهيبتين – 1	$HC \equiv C(CH_2)_4CH_3$	81–	100	0.723
الاوكتين – 1	$HC \equiv C(CH_2)_5CH_3$	79–	125	0.746
النونين – 1	$HC \equiv C(CH_2)_6CH_3$	50–	151	0.757
الديكين –1	$HC \equiv C(CH_2)_7CH_3$	36–	174	0.766

يحضر الأستيلين تجارياً وهو يستخدم كمادة أولية لاصطناع كثير من المركبات العضوية المهمة وذلك إضافةً إلى استخدامه في الحملاج الأستيليني بإحدى الطريقتين التاليتين :

حلمهة كربيد الكالسيوم $CaC_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + HC \equiv CH$

أكسدة الميتان أكسدة جزئية $2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C(0.01-0.1)\sec} HC \equiv CH + 3H_2$

يحضر كربيد الكالسيوم من تفاعل أكسيد الكالسيوم مع الكربون عند2000° س ،

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

إن الأستيلين يتفكك بصورة انفجارية ، فيعطي الكربون والهيدروجين تحت الضغوط المرتفعة ، وينبغي التعامل مع الأستيلين السائل (درجة غليانه – 83°س) بحذر ، وهو لا يستخدم صناعياً تحت ضغط مرتفع ، إلاّ إذا كان ممزوجاً مع غاز خامل وضمن أسطوانات معدنية قوية ، تحوي أقل حجم حر ممكن ، ويستخدم الأستيلين من أجل اللِّحام ، وهو منحل (تحت ضغط) في الأسيتون (CH_3COCH_3) ضمن اسطوانات تحوي مادة صلبة مسامية عديمة الفعالية . يشكل الأستيلين عندما يحترق في جو نقي من الأكسجين لهباً ذا درجة حرارة عالية (بحدود 2800°س) ، وتستخدم كميات كبيرة منه في الحملاج الأستيليني .

يعد الأستيلين أقل حموضة من الماء إلا أنه أكثر حموضة من النشادر، ونبين فيما يلي درجة حموضة البروبين بالنسبة إلى بعض المركبات .

المركب :	CH_4	NH_3	$CH_3C \equiv CH$	CH_3OH	H_2O
pK_a التقريبية	40	34	**25**	16	16

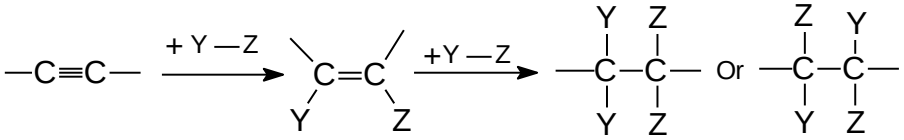
ازدياد الحموضة ←

من الممكن تفسير الأسباب التي تجعل الألكينات–1 أكثر حموضة من الهيدروكربونات الأخرى في ضوء نظرية التهجين . فكلما ازدادت نسبة الصفة s في المدار الهجين sp^n كانت ذرة الكربون أكثر كهرسلبية (تتناقص الكهرسلبية وفق الترتيب التالي : كربون sp > كربون sp^2 > كربون sp^3) مما يؤدي إلى أن يكون إلكترونا الرابطة C–H أكثر قرباً من نواة الكربون ، وبالتالي يستطيع الهيدروجين الانفصال على شكل بروتون، ويكون المركب بالتالي أكثر حموضة.

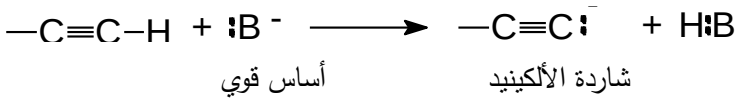
R_3C-H	<	$R_2C=CH_2$	<	$RC \equiv C\text{-}H$
الكان		الكن		الكين

5 – 3 . تفاعلات الألكينات .

تتميز الألكينات بميلها للدخول في تفاعلات الضم والتبادل ويمكن لتفاعلات الضم أن تتم بمرحلتين متتاليتين : حيث تتشكل الألكنات أو مشتقاتها في المرحلة الأولى والألكانات أو مشتقاتها في المرحلة الثانية :



بفضل الخواص الحمضية التي يتميز بها اللأستيلين ومشتقات الألكينات – 1 ($R\text{-}C \equiv C\text{-}H$) ، تتفاعل هذه المركبات مع الأسس القوية ، وبذلك يمكن استبدال هيدروجين الرابطة الثلاثية :



5 – 3 – 1 . هدرجة الألكينات

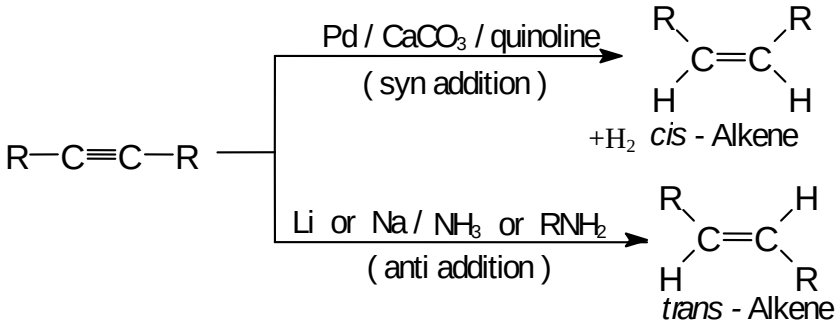
تحدث هدرجة الألكينات بسرعة متحولة إلى الألكانات المقابلة ، وذلك بحضور أحد الحفازات المعدنية المستخدمة في هدرجة الألكنات (Pt أو Pd أو Ni أو ....) . هذا ويتم تفاعل الهدرجة على مرحلتين :

$$R-C \equiv C-R' + 2H_2 \xrightarrow{Pt,Pd.Ni} R-CH_2CH_2-R'$$

$$HC \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2=CH_2$$

$$CH_2=CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3CH_3$$

من الممكن إيقاف تفاعل الهدرجة عند المرحلة الأولى باستخدام البالاديوم وكبريتات الباريوم (أو كربونات الكالسيوم) والكينولين (يعمل المركب الأخير على تثبيط نشاط الحفاز) ، وتكون الألكنات الناتجة في حالة التشكيل المقرون ، أما الهدرجة الكيماوية (الإرجاع الكيماوي) والتي تتم بالصوديوم أو الليتيوم في النشادر السائل فتؤدي إلى تشكيل الألكنات ذات التشكيل المفروق .



5 – 3 – 2 الضم الالكتروفيلي

تتفاعل الكواشف الالكتروفيلية (HX , X_2) مع الألكينات ببطء ، لأنه يمكن القول بأن هذه المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة أقل فعالية من الألكانات المناظرة تجاه الضم الإلكتروفيلي ، ويعود سبب ذلك إلى أن طول الرابطة الثلاثية (1.20 أنغستروم) أقصر من الرابطة الثنائية (1.34 أنغسترون) فيسبب هذا تداخلاً أفضل للسحابة الألكترونية . يحدث تفاعل الضم الألكتروفيلي على مرحلتين . متبعاً قاعدة ماركوفنكوف .

$$R-C\equiv CH \xrightarrow{HX} R-\underset{X}{\overset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{HX} R-\underset{X}{\overset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

يضم الأستيلين جزيئات متنوعة وينتج مشتقات ڤينيلية ، والتي بدورها تتحول إلى بوليمرات (متماثيرات أو مكاثير) متنوعة : بولي (متعدد) كلور الڤينيل (PVC) ، بولي (متعدد) الأكريلونتريل ...إلخ .

$$HC\equiv CH + HCl \xrightarrow{Cu^+} \underset{\text{vinyl chloride}}{CH_2=CHCl}$$

$$HC\equiv CH + HCN \xrightarrow{Cu^+} \underset{\text{acrylonitrile}}{CH_2=CH-CN}$$

$$HC\equiv CH + CH_3COOH \xrightarrow{Hg^{2+}} \underset{\text{vinyl acetate}}{CH_2=CH-OCOCH_3}$$

ينضم الماء إلى الألكينات بحضور شاردة الزئبق Hg^{2+} وحمض قوي ، ويعطي الكيتونات ، يستثنى من ذلك الأستيلين الذي يعطي الاسيت الدهيد :

$$HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 / Hg^{2+}} \underset{\text{Enol}}{\left[\overset{OH}{\overset{|}{HC}}=CH_2\right]} \rightleftharpoons \underset{\text{Acetaldehyde}}{\overset{O}{\overset{\|}{CH_3CH}}}$$

$$RC\equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 / Hg^{2+}} \underset{\text{Enol}}{\left[\overset{OH}{\overset{|}{RC}}=CH_2\right]} \rightleftharpoons \underset{\text{Ketone}}{\overset{O}{\overset{\|}{RCCH_3}}}$$

من الملاحظ أن المركب الوسطي في هذا التفاعل هو الاينول الموجود في حالة توازن مع الكيتون أو الأسيت الدهيد ، حيث أن الإينول والكيتون متماكبان نزوحيان (توتوميريان) *tautomeres* . لكن عند التوازن يسيطر الشكل الكيتوني (أو الألدهيدي في حالة الأستيلين) ، الشكل الإينولي أقل من 1% عند التوازن .

5 – 4 . أكسدة الألكينات

تقود أكسدة الألكينات بفوق منغنات البوتاسيوم بوجود الأسس أو بالأوزون إلى فصم الرابطة الثلاثة مشكلة الحموض الكربوكسيلية الموافقة . ويتم التفاعل في الحالة العامة وفق مايلي :

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[OH^-,\ 25^o]{KMnO_4} RCOO^- + R'COO^- \xrightarrow{+H^+} RCOOH + R'COOH$$

لا تتشكل الحموض الكربوكسيلية (المنتجات النهائية) إلاّ بعد تحميض وسط التفاعل .

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ O_3\ ,\ CCl_4} R'-COOH + R-COOH$$

تلقى هذه التفاعلات استخداماً واسعاً في تحديد مواقع الروابط الثلاثية في الألكينات ، ومن أمثلتها ما يلي :

$$CH_3CH_2-C\equiv C-CH_2CH_3 \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ KMnO_4\ ,\ OH^-,\ 25^o} 2\ CH_3CH_2COOH$$

حمض البروبانوئيك الهكسين – 3

$$CH_3CH_2CH_2CH_2C\equiv CH \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ KMnO_4\ ,OH^-\ 25^o} CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H + CO_2$$

الهكسين – 1 حمض البنتانوئيك

$$CH_3CH_2CH_2C\equiv CCH_3 \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ KMnO_4\ ,OH^-\ 25^o} CH_3CH_2CH_2CO_2H + CH_3CO_2H$$

الهكسين – 2 حمض البوتانوئيك حمض الخل

5 – 5 . تفاعلات خاصة بالألكينات – 1 ($R\text{-}C\equiv CH$)

يتفاعل الأستيلين والألكينات – 1 مع الأسس القوية جداً (تفاعل حمض – أساس) فتعطي الأملاح المقابلة ويمكن أن ينزع البروتون من الألكينات الطرفية بسهولة ، وتعد أملاح المعادن القلوية للألكينات – 1 (الاستيليدات) ذات أهمية خاصة (الفقرة 6 – 7) .

$$R-C\equiv CH + NaNH_2 \xrightarrow{NH_3\ \ Liq} R-C\equiv C-Na$$

الكينيد الصوديوم

$$R-C\equiv CH + R'MgBr \longrightarrow R-C\equiv C-MgX + R'H$$

بروم مغنيزيوم الالكينيل

$$R-C\equiv CH + R'Li \longrightarrow R-C\equiv C-Li$$

الكينيل الليتيوم

وتتفاعل أيضاً الألكينات – 1 مع شوارد بعض المعادن (Ag^+, Cu^+) مشكلة أملاحاً غير منحلة

$$HC\equiv CH + 2\left[Cu(NH_3)_2\right]Cl \longrightarrow Cu-C\equiv C-Cu + 4NH_3 + 2HCl$$

استيليد النحاس كلور النحاس النشادري

$$CH_3-C\equiv CH + \left[Ag(NH_3)_2\right]OH \longrightarrow CH_3C\equiv C-Ag + 2NH_3 + H_2O$$

بروبينيد الفضة هيدروكسيد الفضة النشادري

يعد التفاعلان الأخيران طريقة لتميز (الألكينات – 1) الأستيلينات الطرفية ، فالملحان المتشكلان غير حلولين وهما يترسبان في وسط التفاعل المائي ، في حين لا تعطي الأستيلينات الأخرى نتيجة إيجابية عند خضوعها لهذين الكاشفين ، ويستفاد من هذه التفاعلات في فصل الأستيلينات الطرفية التي تستحصل نقية عند معالجة هذه الأملاح بمحلول سيان الصوديوم المائي :

$$R{-}C{\equiv}CAg + 2\,CN^- + H_2O \longrightarrow R{-}C{\equiv}CH + Ag(CN)^-_2 + OH^+$$

أسئلة وتمارين

1 – اكتب الصيغة التي توافق كلاً من المركبات التالية :

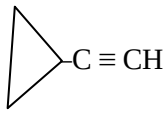
أ) ميتيل ايزوبروبيل الاستيلين ب) ايزوبوتيل الاستيلين

جـ) 3 – ميتيل البنتين – 1 د) 3 – ميتوكسي البنتين – 1

هـ) فينيل الاستيلين . و) الهكسادي إين – 1 ، 5

2 – أعط اسماً لكل من المركبات التالية :

a) $BrCH_2CH_2CH_2\ C \equiv CH$ b) $(CH_3)_3CC \equiv CCH_2CH_3$

c)  d) $Br\ C \equiv CCH_3$

e) $HOCH_2C \equiv CCH_3$ f) $CH_2=CHCH_2CH_2C \equiv CH$

3 – رتب المركبات التالية وفق تزايد درجة حموضتها

البروبن ، الماء ، ميتيل أمين ، الغول ثالثي البوتيل ، البربين

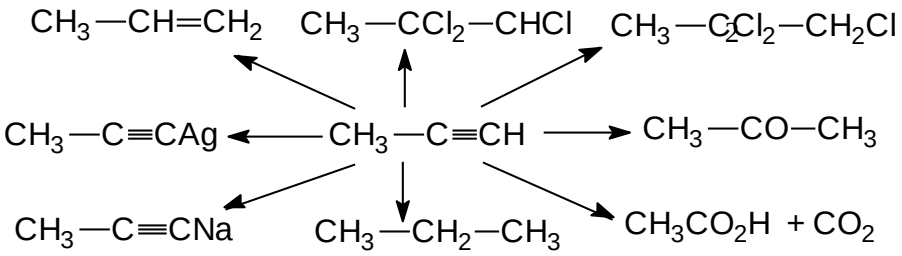
4 – اكتب صيغة المنتج الرئيس الناتج عن تفاعل البوتين – 2 مع كل من الكواشف التالية ثم سم هذا الناتج ، إذا كان التفاعل لا يمكن أن يحدث ، اكتب ذلك .

أ) مول واحد من H_2 بوجود $Pd / BaSO_4$ والكينولين ب) Ag^+

جـ) Na في النشادر السائل د) 2 مول من Br_2

هـ) محلول من $KMnO_4$ الساخن و) H_2O , $HgSO_4$-H_3O^+

5 – ماهي الكواشف التي تسمح بالتحولات التالية :



مكتبة A to Z